

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Satoshi HIRAHARA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: CONDUCTIVE CARBONACEOUS-FIBER SHEET AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

J1017 U.S. PTO  
10/083385  
02/27/02

REQUEST FOR PRIORITY

#2

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
JAPAN

APPLICATION NUMBER  
2001-053855

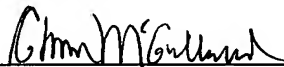
MONTH/DAY/YEAR  
February 28, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月28日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-053855

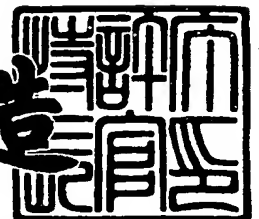
出 願 人  
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3107026

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06639

【提出日】 平成13年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D03D 1/00

【発明の名称】 導電性炭素質繊維織布

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学  
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 平原 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学  
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 鈴木 光雄

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性炭素質繊維織布

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 厚さが 0.05～1 mm、単位面積当りの質量が 60～250 g/m<sup>2</sup>、45°カンチレバー法による剛軟性指数値 (L) が 6 cm 以上であり、かつ面方向の体積固有抵抗が 0.10 Ω cm 以下であることを特徴とする導電性炭素質繊維織布。

【請求項 2】 厚さが 0.1～0.5 mm であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 3】 単位面積当りの質量が 120～200 g/m<sup>2</sup> であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 4】 45°カンチレバー法による剛軟性指数値 (L) が 8 cm 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 5】 炭素質繊維を構成する単繊維の直径が 6～50 μm であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 6】 面方向の体積固有抵抗が 0.07 Ω cm 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 7】 厚さが 0.1～0.5 mm、単位面積当りの質量が 130～170 g/m<sup>2</sup>、45°カンチレバー法による剛軟性指数値 (L) が 8 cm 以上であり、かつ面方向の体積固有抵抗が 0.06 Ω cm 以下であることを特徴とする導電性炭素質繊維織布。

【請求項 8】 炭素質繊維が互に融着していることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 9】 炭素質繊維がバインダー又はその炭化物により互に結着されていることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 10】 0.01～7 重量%のバインダー又はその炭化物を含んでおり、かつ炭素質繊維がこのバインダー又はその炭化物により互に結着されてい

ることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 1 1】 炭素質繊維がモノマーとしてアクリロニトリルを含む重合体を紡糸して得たアクリル系繊維の炭化物であることを特徴とする請求項 1 ないし 1 0 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 1 2】 炭素質繊維の前駆体を製織したのち炭化する工程を経て製造されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 1 3】 平織で製織されていることを特徴とする請求項 1 ないし 1 2 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布。

【請求項 1 4】 請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の導電性炭素質繊維織布をガス拡散層材料として用いた固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は炭素質繊維から成る導電性炭素質繊維織布に関するものである。本発明に係る織布は、電気伝導性及びガス透過性に優れており、かつ適度の剛性を有しているので、固体高分子型燃料電池のガス拡散層材料として用いるのに好適である。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、燃料電池の開発に多大の努力がなされている。現在、開発が進められている燃料電池は、用いる電解質の種類により、アルカリ型、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型などに分類されている。これらのなかでも、低温で運転でき、扱い易く、かつ出力密度の高い固体高分子型燃料電池が、電気自動車用電源及び家庭用電源として注目されている。

【0 0 0 3】

固体高分子型燃料電池の単セルの主要構成部材は、膜電極体と溝付きセパレーターである。膜電極体の基本構造は、高分子固体電解質膜（イオン交換膜）の両

面に、触媒層、ガス拡散層及び集電体を順次接合したものである。触媒層は主として触媒とカーボンブラックとの混合物から成っている。またガス拡散層に集電体の機能を兼ねさせることもある。この膜電極体の両面に溝付きセパレーターを接合することにより、固体高分子型燃料電池の単セルが形成される。

## 【 0 0 0 4 】

固体高分子型燃料電池は、溝付きセパレーターの溝を経てアノード側触媒層に燃料（水素ガス）、カソード側触媒層に酸化剤（酸素含有ガス）をそれぞれ供給して電池反応を生起させ、このとき膜電極体を介して発生する電子の流れを電気エネルギーとして外部に取出す仕組みになっている。この仕組みを効率よく作動させるには、膜電極体に燃料と酸化剤とを円滑かつ均等に供給することが必要である。また、膜電極体の中央の固体電解質膜がプロトン伝導性を発現し得るように適度の水分を保持していること、及び電池反応に伴い生成する水を円滑に排出できることも重要である。

## 【 0 0 0 5 】

膜電極体の製造法としては、固体電解質膜と触媒層との接合体を先ず作成し、これにガス拡散層兼集電体を接合する方法、又はガス拡散層兼集電体と触媒層との接合体を先ず作成し、これに固体電解質膜を接合する方法が主に用いられている。

ガス拡散層（これは集電体を兼ねることもある）の材料としては、カーボンペーパーが主に用いられている。カーボンペーパーの製法はいくつも知られているが（特開昭 5 0 - 2 5 8 0 8 号公報、特開昭 6 1 - 2 3 6 6 6 4 号公報、特開昭 6 1 - 2 3 6 6 6 5 号公報、特開平 1 - 2 7 9 6 9 号公報参照）、いずれも炭素短繊維その他の炭素質材料をバインダーで接合した構造を有している。従ってこのものは面内方向の導電性は良いが、厚さ方向の導電性は面内方向の導電性よりも低い。また、機械的には、剛性が大きい反面、比較的脆く、弾性に乏しいので、固体高分子型燃料電池の製作に際し、接触点の電気抵抗を小さくするため圧力を加えると、破壊されて逆に導電性の低下を招き易い。更に厚み方向の通気性は良好であるが、面方向の通気性はあまり良くないので、ガス拡散層に用いた場合には、溝付きセパレーターの溝を経て供給されたガスの横方向へのガス拡散が阻

害され、結果として電池性能の低下を招いている。

【0006】

カーボンペーパーに代るものとして、炭素質繊維を製織してなる炭素質繊維織布を用いることも検討されている。炭素質繊維織布は機械的脆さが無く、通気性が大きく、かつ炭素質繊維の構成や製織方法により、厚み方向にも弾性を持たせ得るなど、カーボンペーパーには無い幾多の利点を有している。しかし炭素質繊維織布はしなやかなので、これをガス拡散層に用いた膜電極体を溝付きセパレーターと組合せて燃料電池を形成しようとする、炭素質繊維織布が溝付きセパレーターの溝に入り込み、溝内のガスの流通を阻害するという問題がある。また、炭素質繊維織布では繊維相互の接触点は固定されていないので、この部分における電気抵抗が安定せず、結果として織布全体の電気抵抗も不安定となり易いという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

炭素質繊維織布のこのような問題点を解消する方法もいくつか提案されている。例えば特開昭58-165254号公報には、フッ素樹脂とカーボンブラックの混合物を炭素質繊維織布の空隙部に充填することが記載されている。また特開平10-261421号公報には、フッ素樹脂とカーボンブラックから成る層を炭素質繊維織布の表面に形成することが記載されている。しかしながら、これらの方法は、炭素質繊維織布の利点であるガス拡散性を低下させるという欠点を伴っている。従って本発明は炭素質繊維織布の本来の利点を保有したままで、かつ剛性が大きくて電気伝導度が安定している導電性炭素質繊維織布を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布は、厚さが0.05～1mm、単位面積当りの質量が60～250g/m<sup>2</sup>、45°カンチレバー法による剛軟性指数値(L)が6cm以上であり、かつ面方向の体積固有抵抗が0.10Ωcm以下であることを特徴とするものである。



## 【0009】

そしてこのような特性を有する導電性炭素質繊維織布は、織布を形成する炭素質繊維を互に融着させるか、又は通気性その他の織布が本来的に有している利点を損なわない程度の少量のバインダーないしはその炭化物で織布を形成する炭素質繊維を互に結着させることにより製造することができる。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布は、厚さ、単位面積当りの質量、45°カンチレバー法による剛軟性指数値、及び面方向の体積固有抵抗が、それぞれ特定の範囲にあることが必要である。厚さは、0.05～1mmであることが必要である。厚さが0.05mmより薄くなると、織布の引張り強度が小さくなり過ぎ、また45°カンチレバー法による剛軟性指数値も6cm以上を確保するのが困難となる。逆に厚さが1mmより大きくなると、ガス拡散性が低下し、かつこの織布を用いて形成した膜電極体は体積が大きくなり過ぎて、燃料電池の単位体積当りの出力が低下する。織布の厚さは0.1～0.5mmであるのが好ましい。

## 【0011】

織布の単位面積当りの質量は60～250g/m<sup>2</sup>であることが必要である。質量が60g/m<sup>2</sup>よりも小さい織布は必然的に薄くなり過ぎて、上記のような問題を生ずる。また、質量が250g/m<sup>2</sup>よりも大きい織布は厚くなり過ぎるか、又は織目が詰まっていてガス拡散性が低下する。単位面積当りの質量の好ましい範囲は120～200g/m<sup>2</sup>、特に130～170g/m<sup>2</sup>である。

## 【0012】

45°カンチレバー法による剛軟性指数値(L)は6cm以上であることが必要である。45°カンチレバー法による剛軟性指数値(L)は織布のしなやかさの指標である。炭素質繊維織布はしなやかであり、厚さが0.05～1mmのもの指数値(L)は通常は5cm以下である。本発明は導電性炭素質繊維織布を形成する繊維を互に融着又は結着させることにより指数値(L)を大きくすることに成功したものである。指数値(L)は8cm以上であることが好ましい。なお、指数値(L)は、その測定法よりして15cmを超えることはあり得ない。

## 【0013】

面方向の体積固有抵抗は、導電性炭素質繊維織布で形成するガス拡散層が、膜電極体の触媒層で発生した電子の導通路の一部をなしているもので、低くければ低いほど好ましいが、本発明で規定する $0.1\ \Omega\text{cm}$ 以下であれば十分に実用に耐える。体積固有抵抗が $0.07\ \Omega\text{cm}$ 以下、特に $0.06\ \Omega\text{cm}$ 以下であれば更に好ましい。

## 【0014】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布を構成する炭素質繊維としては、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、ポリノジック系、その他公知の任意の炭素質繊維を用いることができる。通常はピッチ系又はポリアクリロニトリル系の炭素質繊維を用いる。なかでもポリアクリロニトリル系の炭素質繊維を用いるのが好ましい。ポリアクリロニトリル系の炭素質繊維には、アクリロニトリル単位の含有比率により、アクリロニトリルほぼ100%のポリアクリロニトリルを原料とするものをはじめ、アクリロニトリルが50%以上のアクリロニトリルを主体とするものを原料とするもの、更にはアクリロニトリルが20~50%のアクリロニトリルを含むものを原料とするものなど各種のものがあるが、これらのいずれを原料とする炭素質繊維も用いることができる。炭素質繊維の単繊維の直径は通常 $3\sim70\ \mu\text{m}$ であるが、 $6\sim50\ \mu\text{m}$ 、特に $7\sim30\ \mu\text{m}$ のものをを用いるのが好ましい。細径の単繊維からなる炭素質繊維は一般に高強度であるが高価であり、本発明では用いる炭素質繊維に特に大きな強度などは必要としないので、あえてこのような炭素質繊維を用いる必要は無い。また、直径の太い単繊維からなる炭素質繊維で製織した織布は、厚さのむらが大きくなり易い。織布の組織は平織が好ましいが、斜文織、朱子織その他任意の組織であって差し支えない。好ましい織布の1例は、直径が $7\sim10\ \mu\text{m}$ の単繊維から成る20~60番手系の双糸を、1インチ当り縦糸、横糸とも40~70本の密度で平織して得られるものである。なお、織布中の金属不純物は、燃料電池の作動時に生成水の電気分解反応による電池特性の低下要因となるため、極力少なくするのが好ましい。例えば鉄は $50\ \mu\text{g/g}$ 以下、ニッケルは $50\ \mu\text{g/g}$ 以下、ナトリウムは $1.00\ \mu\text{g/g}$ 以下であるのが好ましい。織布の金属不純物は、織布ないしはその原料

の炭素質繊維、更にはその原料糸などを、塩酸、酢酸などの酸で洗浄することにより、その含有量を低減させることができる。

【0015】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布は種々の方法で製造することができる。その一つの製法では、前述の炭素質繊維で織布を製織し、次いでこの織布にバインダー、好ましくは樹脂やピッチなどの有機質バインダーを付着させて、織布を構成する炭素質繊維を互に結着させる。例えば有機質バインダーを、水、メタノール、アセトン、トルエン、キシレン、キノリン、N，N-ジメチルホルムアミドなど適宜の溶媒に溶解した溶液に織布を浸漬して織布に有機質バインダーを付着させ、次いで乾燥したのちホットプレス、カレンダーロール、オーブン等で加熱して有機質バインダーを硬化させる手法によることができる。織布の浸漬に用いる有機質バインダー溶液としては通常は0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%程度のものを用いればよい。また、有機質バインダーを単に硬化させるだけでなく、有機質バインダーを付着させた織布を更に窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気中で加熱して、有機質バインダーを炭化、更には黒鉛化してもよい。

【0016】

バインダー更にはその炭化物で織布を構成する炭素質繊維を互に結着させる際には、バインダーやその炭化物が織布の空隙を塞いで織布のガス拡散性を低下させないようにすることが重要である。そのためには織布のバインダーないしその炭化物の含有量は、通常は0.01～7重量%とすべきである。バインダーないしその炭化物の好ましい含有量は0.05～5重量%、特に0.1～4重量%である。従って有機質バインダーを多量に付着させた場合には、付着後に有機質バインダーを炭化させるべきである。なお、織布に付着させた有機質バインダーを炭化させる場合には、有機質バインダーとしては、炭化後の残存率が20%以上、特に40～65%のものを用いるのが好ましい。また、バインダー中に、粉末状活性炭、活性炭素繊維、ケッチェンブラックのような多孔質カーボンブラックなどを混合して織布に付着させてもよい。これらはバインダーに対して10～90重量%、特に30～80重量%程度混合するのが好ましく、これにより一般に

最終的に得られる導電性炭素質繊維織布の剛性を高めることができる。

【0017】

有機質バインダーとしては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、アセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ビスマレイミド樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ABS樹脂、AAS樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、アクリロニトリル-スチレン系樹脂、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、セルロース、エポキシ樹脂、ポリエステル、コールタールピッチ、石油ピッチ、メソフェーズピッチなどを用いればよい。

【0018】

さらに、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリジエン、ポリウレタンゴム、天然ゴム等のゴム様物質、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレンコポリマー、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム等のフッ素系ゴム、フルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体（例えば、旭ガラス（株）製ルミフロン）、非晶質パーフルオロ樹脂（例えば、旭硝子（株）製サイトップ）熱可塑性フッ素ゴム（例えば、ダイキン工業（株）製ダイエルサーモプラスチック）、軟質フッ素樹脂（例えば、セントラル硝子（株）製セフラルソフト）などのフッ素を含有する樹脂も使用し得る。これらのなかでも熱硬化性のものを用いるのが好ましい。特に織布に付着させた後に炭化させる場合には、炭化処理に際してその形状を維持し得るように熱硬化性のものを用いるべきであり、熱可塑性のものを用いる場合には炭化処理に先立って耐炎化処理などの前処理をすべきである。

【0019】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布は、炭素質繊維を製織する代りに、炭素質

繊維の前駆体繊維を製織し、次いで得られた織布を炭化、さらには所望により黒鉛化することによっても製造することができる。その好ましい方法の一つでは、ポリアクリロニトリル系炭素質繊維の直接の前駆体である、ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で200～300℃に加熱（＝耐炎化处理）して得た耐炎化繊維を製織して耐炎化織布とし、これを窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で900～1400℃に加熱して炭化处理し、所望ならば更に1400～3000℃に加熱して黒鉛化处理することにより、本発明に係る導電性炭素質繊維織布を得ることができる。耐炎化处理に供するポリアクリロニトリル系繊維としては長繊維でも短繊維を紡糸したもののいずれでもよく、また糸も単糸及び双糸のいずれでもよい。また耐炎化处理に際して繊維に延伸を施して、繊維の靱性を向上させることもできる。

#### 【0020】

耐炎化繊維を製織して得た織布を炭化、さらには黒鉛化して本発明に係る導電性炭素質繊維織布を製造する場合には、前記と同様にして、得られた炭素質繊維織布にバインダーを付与して、織布を構成する炭素質繊維を互に結着することもできるが、炭化处理する前の耐炎化繊維織布に有機質バインダーを付与して、織布の炭化と有機質バインダーの炭化とを同時に行うこともできる。有機質バインダーとしては前記したもののなかから適宜選択して用いればよい。耐炎化繊維織布の炭化处理は、不活性ガス中で400～1400℃、好ましくは600～1300℃で行えばよい。織布の導電性の点からは700℃以上、特に800℃に加熱するのが好ましい。黒鉛化を所望の場合には更に1400～3000℃、好ましくは1500～2500℃に加熱すればよい。

#### 【0021】

耐炎化繊維を製織して得た織布を炭化する方法の好ましい態様の一つは、不十分な耐炎化处理を施した繊維を用いて製織し、得られた織布を炭化するに際して、織布を構成する繊維、さらには単繊維を相互に融着させることである。すなわち通常の炭素質繊維の製造に際しては、炭化处理に際して単繊維が融着しないように十分に耐炎化处理（ピッチ系炭素質繊維の場合には不融化処理）が行われており、従って最終的に得られる炭素質繊維には融着は殆どみられない。耐炎化処

理（不融化处理）はピッチやポリアクリロニトリルの分子構造中に酸素が導入される化学反応であり、通常は200～300℃、高くても400℃未満の温度で、酸素と数十分間接触させることにより行われる。そして一般に分子構造中への酸素の導入量が多いほど炭化に際しての融着防止効果が大きいとされる。その指標としては、一般にLOI値と称する繊維を燃焼させるのに必要な酸素流量が用いられているが、炭素質繊維の製造の場合にはLOI値が35～40の耐炎化繊維を用いるべきものとされている。これに対し本発明におけるように繊維に積極的に融着を起させる場合には、耐炎化处理時の酸素との接触温度を低下させたり接触時間を短くしたりして、LOI値が35以下、特に33以下の耐炎化繊維とするのが好ましい。しかしLOI値が小さすぎると炭化处理に際して融着が激しくなりすぎて、得られる炭素質繊維織布が脆くなるので、LOI値が20以上、特に25以上となるように耐炎化处理を行うのが好ましい。なお、このようにして繊維相互間に融着を起させることに加えて、前述のバインダーによる繊維の結着処理により、炭素質繊維織布を構成する繊維相互の固定をより確実なものとすることもできる。

#### 【0022】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布は、耐炎化繊維を製織する代りに、その更に前駆体であるポリアクリロニトリル系繊維そのものを製織して織布とし、これに耐炎化处理及び炭化处理、さらには所望により黒鉛化处理を施すことによって製造することができる。この場合には、織布を空気、オゾン、酸化窒素などの酸化性ガスや、硫酸、硝酸などに接触させて、前述のLOI値を有する耐炎化織布とすればよい。

#### 【0023】

上記により得られた導電性炭素質繊維織布は、そのままでも燃料電池のガス拡散層の材料として用いることができるが、これを更に加工してガス拡散層の材料として用いることもできる。例えば膜電極体に適度の水分を保持させたり、電池に供給される燃料や酸化剤に含まれる不純物を吸着除去して電池特性の低下を防止するために、上記で得られた導電性炭素質繊維織布に、800～1200℃程度の水蒸気や二酸化炭素、又は300～500℃程度の空気を接触させ、炭素質

の一部をガス化して炭素質繊維に微細な孔を生成させ、多孔性の炭素質繊維からなる織布とすることができる。なお、この多孔化処理を行った場合に限らず、上記の各種の方法により得られた導電性炭素繊維織布は、最後にプレスして均一でかつ所定の厚さを有する織布に仕上げるのが好ましい。織布は適度の剛性を有しているので、プレスにより容易に厚さを制御することができる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に係る導電性炭素質繊維織布は、燃料電池のガス拡散層として好適に用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレンの分散液と触媒及びカーボンブラックとを混合して得たペーストを高分子固体電解質膜に塗布して高分子固体電解質膜と触媒層との接合体を形成し、これに本発明に係る導電性炭素質繊維織布をガス拡散層として接合することにより膜電極体を形成することができる。高分子固体電解質膜と触媒層との接合体の形成は、離型シート上にポリテトラフルオロエチレンの分散液と触媒及びカーボンブラックとのペーストを塗布して触媒層を形成し、これと高分子固体電解質膜とをホットプレスで接合することにより形成することもできる。また逆に本発明に係る導電性炭素質繊維織布に触媒ペーストを塗布してガス拡散層と触媒層との接合体を形成し、これと高分子固体電解質膜とをホットプレスで接合することにより膜電極体を形成することもできる。いずれの方法による場合でも、本発明に係る導電性炭素質繊維織布は適度の剛性を有しているので、取扱いが容易である。

## 【 0 0 2 5 】

## 【実施例】

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

## 実施例 1

単繊維の直径が  $8 \mu\text{m}$  のポリアクリロニトリル系の耐炎化系（LOI 値 38）の長繊維 45～50 本によりをかけながら集束した単糸からなる双糸を、1 インチ当り縦糸 50 本、横糸 46 本の密度で用いて、平織の耐炎化織布を得た。この織布を窒素気流中で  $900^{\circ}\text{C}$  に加熱して炭化処理したのち、更にアルゴン雰囲気中で  $2000^{\circ}\text{C}$  に加熱して黒鉛化処理を行った。得られた炭素質繊維織布を、濃度 3 重量% のフェノール樹脂（レゾール型）のエタノール溶液に浸漬した。10

0℃で乾燥したのち220℃でホットプレスして導電性炭素質繊維織布を得た。  
 なお、フェノール樹脂を含浸させたのちホットプレスすると、炭素質繊維織布は若干収縮するので、製品の単位面積当りのフェノール樹脂付着量は、ホットプレス前の付着量よりも多い。このものの物性を表-1に示す。

【0026】

実施例2

濃度1.5重量%のフェノール樹脂（レゾール型）溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして導電性炭素質繊維織布を得た。

実施例3

濃度6重量%のフェノール樹脂（レゾール型）溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして導電性炭素質繊維織布を得た。

【0027】

実施例4

実施例3で得られた導電性炭素質繊維織布を窒素気流中で900℃に加熱して、付着しているフェノール樹脂を炭化させた。

実施例5

実施例1と同様にして製織した平織の耐炎化糸織布を900℃に加熱して炭化処理したのち、これを濃度6重量%のフェノール樹脂（レゾール型）溶液に浸漬した。100℃で乾燥したのち220℃でホットプレスし、更にアルゴン雰囲気中で2000℃に加熱して黒鉛化処理して、導電性炭素質繊維織布を得た。

【0028】

比較例1

実施例1において、黒鉛化処理を行っただけで、その後のフェノール樹脂処理を行わなかった。

比較例2

濃度20重量%のフェノール樹脂（レゾール型）を用いた以外は、実施例1と同様にして導電性炭素質繊維織布を得た。

【0029】



【表 1】

表-1

	厚さ (mm)	質 量 (g/m <sup>2</sup> )	体積固有 <sup>*1</sup> 抵抗 ( $\Omega$ cm)	剛軟性指標 <sup>*2</sup> 値(L) (cm)	バインダー又はその 炭化物の付着量 (重量%)
実施例 1	0.36	143	0.03	10	1.9
2	0.36	140	0.03	9	1.1
3	0.37	150	0.05	12	2.8
4	0.36	146	0.02	12	1.4
5	0.36	145	0.02	12	1.7 <sup>*3</sup>
比較例 1	0.36	139	0.02	4	0
2	0.40	155	0.12	14	7.9

\*1 定電流4探針法で測定

\*2 JIS L-1096の45°カンチレバー法で測定

\*3 比較例1の導電性炭素質繊維織布の単位面積当りの質量を基準にして算出

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池のガス拡散層に用いるのに好適な導電性炭素質繊維織布を提供する。

【解決手段】 厚さ0.05～1mm、質量60～250g/m<sup>2</sup>、45°カンチレバー法による剛軟性樹脂値(L)6cm以上、面方向の体積固有抵抗0.1Ωcm以下の導電性炭素質繊維織布。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
氏 名 三菱化学株式会社